PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : D21C 9/10, 5/00 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/36041

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Oktober 1997 (02.10.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01546

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 1997 (26.03.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 12 193.0 27. März 1996 (27.03.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstrasse 20, D-81379 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: CALL, Hans-Peter [DE/DE]; Heinsbergerstrasse 14a, D-52551 Übach-Palenberg (DE).

(74) Anwälte: POTTEN, Holger usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralabteilung PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

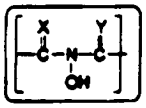
(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: MULTICOMPONENT SYSTEM FOR CHANGING, REDUCING OR BLEACHING LIGNIN, LIGNIN-CONTAINING MATERIALS OR SIMILAR SUBSTANCES AS WELL AS PROCESSES FOR ITS APPLICATION

(54) Bezeichnung: MEHRKOMPONENTENSYSTEM ZUM VERÄNDERN, ABBAU ODER BLEICHEN VON LIGNIN, LIGNINHALTIGEN MATERIALIEN ODER ÄHNLICHEN STOFFEN SOWIE VERFAHREN ZU SEINER ANWENDUNG

(57) Abstract


(A)

This invention concerns a multicomponent system for changing, reducing or bleaching lignin, lignin-containing materials or similar substances containing a) optionally, at least one oxidation catalyst and b) at least one suitable oxidant and c) at least one mediator characterized by the fact that the mediator is selected from the cyclical N-hydroxy compounds with at least one optionally substituted five- or six-member ring containing the structure named in formula (A), as well as its salts, ethers or esters, where X and Y are the same or different and mean O, S, or NR^1, where R^1 means a hydrogen, hydroxy, formyl, carbamoyl, sulfono radical, an ester or salt of the sulfono radical, a sulfamoyl, nitro, amino, phenyl, aryl C_1-C_5-alkyl, C_1-C_{12}-alkyl, C_1-C_5-alkoxy, C_1-C_{10}-carbonyl, carbonyl-C_1-C_6-alkyl, phospho, phosphono, phosphonooxy radical, ester or salt of the phosphonooxy radical, where the carbamoyl, sulfamoyl, amino and phenyl radicals can be unsubstituted or singly or multiply substituted with radical R^2, and the aryl-C_1-C_5-alkyl, C_1-C_{12}-alkyl, C_1-C_5-alkoxy, C_1-C_{10}-carbonyl, carbonyl-C_1-C_6-alkyl radicals can be saturated or unsaturated, branched or unbranched, where R^2 is the same or different and represents a hydroxy, formyl, carboxy radical, an ester or salt of the carboxy radical, a carbamoyl, sulfono ester or salt of the sulfono radical, a sulfamoyl, nitro, amino-, phenyl, C_1-C_5-alkyl, C_1-C_5-alkoxy radical.

(57) Zusammenfassung

Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen enthaltend a. ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator und b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und c. mindestens einen Mediator, dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator ausgewählt ist aus der Gruppe cyclischer N-Hydroxyverbindungen mit mindestens einem ggf. substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring enthaltend die in Formel (A) genannte Struktur, sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei X und Y gleich oder verschieden sind, und O, S, oder NR^1 bedeuten, wobei R^1 Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C_1-C_5-alkyl-, C_1-C_{12}-Alkyl-, C_1-C_5-Alkoxy-, C_1-C_{10}-Carbonyl-, Carbonyl-C_1-C_6-alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet, wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^2 substituiert sein können und die Aryl-C_1-C_5-alkyl-, C_1-C_{12}-Alkyl-, C_1-C_5-Alkoxy-, C_1-C_{10}-Carbonyl-, Carbonyl-C_1-C_6-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^2 ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei R^2 gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C_1-C_5-Alkyl-, C_1-C_5-Alkoxyrest bedeutet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen sowie Verfahren zu seiner Anwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen sowie Verfahren zu seiner Anwendung.

Als heute hauptsächlich zur Zellstoffherstellung verwendete Verfahren sind das Sulfat- und das Sulfitverfahren zu nennen. Mit beiden Verfahren wird unter Kochung und unter Druck Zellstoff erzeugt. Das Sulfat-Verfahren arbeitet unter Zusatz von NaOH und Na_2S, während im Sulfit-Verfahren $Ca(HSO_3)_2 + SO_2$ zur Anwendung kommt.

Alle Verfahren haben als Hauptziel die Entfernung des Lignins aus dem verwendeten Pflanzenmaterial, Holz oder Einjahrespflanzen.

Das Lignin, das mit der Cellulose und der Hemicellulose den Hauptbestandteil des Pflanzenmaterials (Stengel oder Stamm) ausmacht, muß entfernt werden, da es sonst nicht möglich ist, nicht vergilbende und mechanisch hochbelastbare Papiere herzustellen.

Die Holzstofferzeugungsverfahren arbeiten mit Steinschleifern (Holzschliff) oder mit Refinern (TMP), die das Holz nach entsprechender Vorbehandlung (chemisch, thermisch oder chemisch-thermisch) durch Mahlen defibrillieren.

Diese Holzstoffe besitzen noch einen Großteil des Lignins. Sie werden v. a. für die Herstellung von Zeitungen, Illustrierten, etc. verwendet.

Seit einigen Jahren werden die Möglichkeiten des Einsatzes von Enzymen für den Ligninabbau erforscht. Der Wirkmechanismus

derartiger lignolytischer Systeme ist erst vor wenigen Jahren aufgeklärt worden, als es gelang, durch geeignete Anzuchtbedingungen und Induktorzusätze bei dem Weißfäulepilz Phanerochaete chrysosporium zu ausreichenden Enzymmengen zu kommen. Hierbei wurden die bis dahin unbekannten Ligninperoxidasen und Manganperoxidasen entdeckt. Da Phanerochaete chrysosporium ein sehr effektiver Ligninabbauer ist, versuchte man dessen Enzyme zu isolieren und in gereinigter Form für den Ligninabbau zu verwenden. Dies gelang jedoch nicht, da sich herausstellte, daß die Enzyme vor allem zu einer Repolymerisation des Lignins und nicht zu dessen Abbau führen.

Ähnliches gilt auch für andere lignolytische Enzymspezies wie Laccasen, die das Lignin mit Hilfe von Sauerstoff anstelle von Wasserstoffperoxid oxidativ abbauen. Es konnte festgestellt werden, daß es in allen Fällen zu ähnlichen Prozessen kommt. Es werden nämlich Radikale gebildet, die wieder selbst miteinander reagieren und somit zur Polymerisation führen.

So gibt es heute nur Verfahren, die mit in-vivo Systemen arbeiten (Pilzsysteme). Hauptschwerpunkte von Optimierungsversuchen sind das sogenannte Biopulping und das Biobleaching.

Unter Biopulping versteht man die Behandlung von Holzhackschnitzeln mit lebenden Pilzsystemen.

Es gibt 2 Arten von Applikationsformen:

1. Vorbehandlung von Hackschnitzeln vor dem Refinern oder Mahlen zum Einsparen von Energie bei der Herstellung von Holzstoffen (z.B. TMP oder Holzschliff).

Ein weiterer Vorteil ist die meist vorhandene Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Stoffes, ein Nachteil die schlechtere Endweiße.

2. Vorbehandlung von Hackschnitzeln (Softwood/Hardwood) vor der Zellstoffkochung (Kraftprozeß, Sulfitprozeß).

Hier ist das Ziel, die Reduzierung von Kochchemikalien, die Verbesserung der Kochkapazität und "extended cooking".

Als Vorteile werden auch eine verbesserte Kappareduzierung nach dem Kochen im Vergleich zu einem Kochen ohne Vorbehandlung erreicht.

Nachteile dieser Verfahren sind eindeutig die langen Behandlungszeiten (mehrere Wochen) und v.a. die nicht gelöste Kontaminierungsgefahr während der Behandlung, wenn man auf die wohl unwirtschaftliche Sterilisation der Hackschnitzel verzichten will.

Das Biobleaching arbeitet ebenfalls mit in-vivo Systemen. Der gekochte Zellstoff (Softwood/Hardwood) wird vor der Bleiche mit Pilz beimpft und für Tage bis Wochen behandelt. Nur nach dieser langen Behandlungszeit zeigt sich eine signifikante Kappazahlerniedrigung und Weißesteigerung, was den Prozeß unwirtschaftlich für eine Implementierung in den gängigen Bleichsequenzen macht.

Eine weitere meist mit immobilisierten Pilzsystemen durchgeführte Applikation ist die Behandlung von Zellstoffabrikationsabwässern, insbesondere Bleichereiabwässern zu deren Entfärbung und Reduzierung des AOX (Reduzierung von chlorierten Verbindungen im Abwasser, die Chlor- oder Chlordioxid-Bleichstufen verursachen).

Darüber hinaus ist bekannt, Hemicellulasen u.a. Xylanasen, Mannanasen als "Bleichbooster" einzusetzen.

Diese Enzyme sollen hauptsächlich gegen das nach dem Kochprozeß das Restlignin zum Teil überdeckende reprecipitierte Xylan wirken und durch dessen Abbau die Zugänglichkeit des Lignins für die in den nachfolgenden Bleichsequenzen angewendeten Bleichchemikalien (v.a. Chlordioxyd) erhöhen. Die im Labor nachgewiesenen Einsparungen von Bleichchemikalien wurden in

großem Maßstab nur bedingt bestätigt, so daß man diesen Enzymtyp allenfalls als Bleichadditiv einstufen kann.

Als Cofaktor neben den lignolytischen Enzymen nimmt man Chelatsubstanzen (Siderophoren, wie Ammoniumoxalat) und Biotenside an.

In der Anmeldung PCT/EP87/00635 wird ein System zur Entfernung von Lignin aus lignincellulosehaltigem Material unter gleichzeitiger Bleiche beschrieben, welches mit lignolytischen Enzymen aus Weißfäulepilzen unter Zusatz von Reduktions- und Oxidationsmitteln und phenolischen Verbindungen als Mediatoren arbeitet.

In der DE 4008893C2 werden zusätzlich zu Red/Ox-System "Mimic Substanzen", die das aktive Zentrum (prosthetische Gruppe) von lignolytischen Enzymen simulieren, zugesetzt. So konnte eine erhebliche Performanceverbesserung erzielt werden.

In der Anmeldung PCT/EP92/01086 wird als zusätzliche Verbesserung eine Redoxkaskade mit Hilfe von im Oxidationspotential "abgestimmten" phenolischen oder nichtphenolischen Aromaten eingesetzt.

Bei allen drei Verfahren ist die Limitierung für einen großtechnischen Einsatz die Anwendbarkeit bei geringen Stoffdichten (bis maximal 4%) und bei den beiden letzten Anmeldungen die Gefahr des "Ausleachens" von Metallen beim Einsatz der Chelatverbindungen, die v.a. bei nachgeschalteten Peroxidbleichstufen zur Zerstörung des Peroxids führen können.

Aus WO/12619, WO 94/12620 und WO 94/12621 sind Verfahren bekannt, bei welchen die Aktivität von Peroxidase mittels sogenannter Enhancer-Substanzen gefördert werden.

Die Enhancer-Substanzen werden in WO 94/12619 anhand ihrer Halbwertslebensdauer charakterisiert.

Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen durch die Formel A=N-N=B charakterisiert, wobei A und B jeweils definierte cyclische Reste sind.

Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen organische Chemikalien, die mindestens zwei aromatische Ringe enthalten, von denen zumindest einer mit jeweils definierten Resten substituiert ist.

Alle drei Anmeldungen betreffen "dye transfer inhibition" und den Einsatz der jeweiligen Enhancer-Substanzen zusammen mit Peroxidasen als Detergent-Additiv oder Detergent-Zusammensetzung im Waschmittelbereich. Zwar wird in der Beschreibung der Anmeldung auf eine Verwendbarkeit zum Behandeln von Lignin verwiesen, aber eigene Versuche mit den in den Anmeldungen konkret offenbarten Substanzen zeigten, daß sie als Mediatoren zur Steigerung der Bleichwirkung der Peroxidasen beim Behandeln von ligninhaltigen Materialien keine Wirkung zeigten!

WO 94/29510 beschreibt ein Verfahren zur enzymatischen Delignifizierung, bei dem Enzyme zusammen mit Mediatoren eingesetzt werden. Als Mediatoren werden allgemein Verbindungen mit der Struktur NO-, NOH- oder HRNOH offenbart.

Von den in WO 94/29510 offenbarten Mediatoren liefert 1-Hydroxy-1H-benzotriazole (HBT) die besten Ergebnisse in der Delignifizierung. HBT hat jedoch verschiedene Nachteile:

Es ist nur zu hohen Preisen und nicht in hinreichenden Mengen verfügbar.

Es reagiert unter Delignifizierungsbedingungen zu 1H-Benzotriazol. Diese Verbindung ist schlecht abbaubar und stellt damit in größeren Mengen eine beträchtliche Umweltbelastung dar.

Darüber hinaus reagiert 1-Hydroxy-1H-benzotriazol unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln, wie sie auch bei der

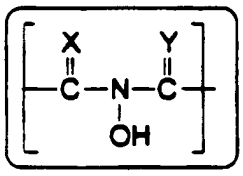
Delignifizierung verwendet werden, zu weiteren, nicht näher charakterisierten Abbauprodukten, die eine unerwünschte starke Färbung zeigen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mehrkomponentensystem zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen enthaltend

a. ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator und

b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und

c. mindestens einen Mediator dadurch gekennzeichnet, daß der Mediator ausgewählt ist aus der Gruppe cyclischer N-Hydroxyverbindungen mit mindestens einem ggf. substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring enthaltend die in Formel A genannte Struktur



Formel A

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei

X und Y, gleich oder verschieden sind, und O, S, oder NR^1 bedeuten wobei

R^1 Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Aryl-C_1- C_5-alkyl-, C_1-C_{12}-Alkyl-, C_1-C_5-Alkoxy-, C_1-C_{10}-Carbonyl-, Carbonyl-C_1-C_6-alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet,

wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^2 substituiert sein können und die Aryl-C_1-C_5-alkyl-, C_1-C_{12}-Alkyl-,

C_1-C_5-Alkoxy-, C_1-C_{10}-Carbonyl-, Carbonyl-C_1-C_6-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^2 ein- oder mehrfach substituiert sein können wobei

R^2 gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C_1-C_5-Alkyl-, C_1-C_5-Alkoxyrest bedeutet.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem enthält Mediatoren, die großtechnisch verfügbar und kostengünstiger als HBT sind. Diese Mediatoren reagieren unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln zu Produkten ohne störende Verfärbung. Diese Produkte sind ihrerseits vollständig abbaubar.

Vorzugsweise umfaßt das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem mindestens einen Oxidationskatalysator.

Als Oxidationskatalysatoren werden im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem bevorzugt Enzyme eingesetzt. Im Sinne der Erfindung umfaßt der Begriff Enzym auch enzymatisch aktive Proteine oder Peptide oder prosthetische Gruppen von Enzymen.

Als Enzym können im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1 bis 1.97 gemäß Internationaler Enzym-Nomenklature, Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24-154) eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden Enzyme der im folgenden genannten Klassen eingesetzt:

Enzyme der Klasse 1.1, die alle Dehydrogenasen, die auf primäre, sekundäre Alkohole und Semiacetale wirken, umfassen und die als Akzeptoren NAD^+ oder $NADP^+$ (Subklasse 1.1.1), Cytochrome (1.1.2), Sauerstoff (O_2) (1.1.3), Disulfide (1.1.4), Chinone (1.1.5) oder die andere Akzeptoren haben (1.1.99).

Aus dieser Klasse sind besonders bevorzugt die Enzyme der Klasse 1.1.5 mit Chinonen als Akzeptoren und die Enzyme der Klasse 1.1.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Insbesondere bevorzugt in dieser Klasse ist Cellobiose: quinone-1-oxidoreduktase (1.1.5.1).

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.2. Diese Enzymklasse (1.1.5.1) umfaßt solche Enzyme, die Aldehyde zu den korrespondierenden Säuren oder Oxo-Gruppen oxidieren. Die Akzeptoren können NAD^+, $NADP^+$ (1.2.1), Cytochrome (1.2.2), Sauerstoff (1.2.3), Sulfide (1.2.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.2.5) oder andere Akzeptoren (1.2.99) sein.

Besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Gruppe (1.2.3) mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.3. In dieser Klasse sind Enzyme zusammengefaßt, die auf CH-CH-Gruppen des Donors wirken.

Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+, $NADP^+$ (1.3.1), Cytochrome (1.3.2), Sauerstoff (1.3.3), Chinone oder verwandte Verbindungen (1.3.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.3.7) oder andere Akzeptoren (1.3.99).

Besonders bevorzugt ist Bilirubinoxidase (1.3.3.5).

Hier sind ebenfalls die Enzyme der Klasse (1.3.3) mit Sauerstoff als Akzeptor und (1.3.5) mit Chinone etc. als Akzeptor besonders bevorzugt.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.4, die auf $CH-NH_2$-Gruppen des Donors wirken.

Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+, $NADP^+$ (1.4.1), Cytochrome (1.4.2), Sauerstoff (1.4.3), Disulfide (1.4.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.4.7) oder andere Akzeptoren (1.4.99).

Besonders bevorzugt sind auch hier Enzyme der Klasse 1.4.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.5, die auf CH-NH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+, $NADP^+$ (1.5.1), Sauerstoff (1.5.3), Disulfide (1.5.4), Chinone (1.5.5) oder andere Akzeptoren (1.5.99).

Auch hier sind besonders bevorzugt Enzyme mit Sauerstoff (O_2) (1.5.3) und mit Chinonen (1.5.5) als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.6, die auf NADH oder NADPH wirken.

Die Akzeptoren sind hier $NADP^+$ (1.6.1), Hämproteine (1.6.2), Disulfide (1.6.4), Chinone (1.6.5), NO_2-Gruppen (1.6.6), und ein Flavin (1.6.8) oder einige andere Akzeptoren (1.6.99).

Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.6.5 mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.7, die auf andere NO_2-Verbindungen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Cytochrome (1.7.2), Sauerstoff (O_2) (1.7.3), Eisen-Schwefel-Proteine (1.7.7) oder andere (1.7.99) haben.

Hier sind besonders bevorzugt die Klasse 1.7.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.8, die auf Schwefelgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren NAD^+, $NADP^+$ (1.8.1), Cytochrome (1.8.2), Sauerstoff (O_2) (1.8.3), Disulfide (1.8.4), Chinone (1.8.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.8.7) oder andere (1.8.99) haben.

Besonders bevorzugt ist die Klasse 1.8.3 mit Sauerstoff (O_2) und (1.8.5) mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.9, die auf Hämgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Sauerstoff (O_2) (1.9.3), NO_2-Verbindungen (1.9.6) und andere (1.9.99) haben.

Besonders bevorzugt ist hier die Gruppe 1.9.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor (Cytochromoxidasen).

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.12, die auf Wasserstoff als Donor wirken.

Die Akzeptoren sind NAD^+ oder $NADP^+$ (1.12.1) oder andere (1.12.99).

Desweiteren bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.13 und 1.14 (Oxigenasen).

Weiterhin sind bevorzugte Enzyme die der Klasse 1.15 , die auf Superoxid-Radikale als Akzeptoren wirken.

Besonders bevorzugt ist hier die Superoxid-Dismutase (1.15.1.1).

Weiterhin sind bevorzugt Enzyme der Klasse 1.16.

Als Akzeptoren wirken NAD^+ oder $NADP^+$ (1.16.1) oder Sauerstoff (O_2) (1.16.3).

Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.16.3.1 (Ferroxidase, z.B. Ceruloplasmin).

Weiterhin bevorzugte Enzyme sind diejenigen, die der Gruppe 1.17 (Wirkung auf CH_2-Gruppen, die zu -CHOH- oxidiert werden), 1.18 (Wirkung auf reduziertes Ferredoxin als Donor), 1.19

(Wirkung auf reduziertes Flavodoxin als Donor) und 1.97 (andere Oxidoreduktasen) angehören.

Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11., die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen.

Besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C-Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxydase (1.11.1.6), die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid-Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxidase (1.11.1.12), die Mangan-Peroxidase (1.12.1.13), die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin-Peroxidase) (1.11.1.14).

Ganz besonders bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandten Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren NAD^+, $NADP^+$ (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99).

Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor besonders bevorzugt.

Von den Enzymen dieser Klasse sind die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), o-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) insbesondere bevorzugt sind.

Die genannten Enzyme sind käuflich erhältlich oder lassen sich nach Standardverfahren gewinnen. Als Organismen zur Produktion der Enzyme kommen beispielsweise Pflanzen, tierische Zellen, Bakterien und Pilze in Betracht. Grundsätzlich können sowohl natürlich vorkommende als auch gentechnisch veränderte Organismen Enzymproduzenten sein. Ebenso sind Teile von

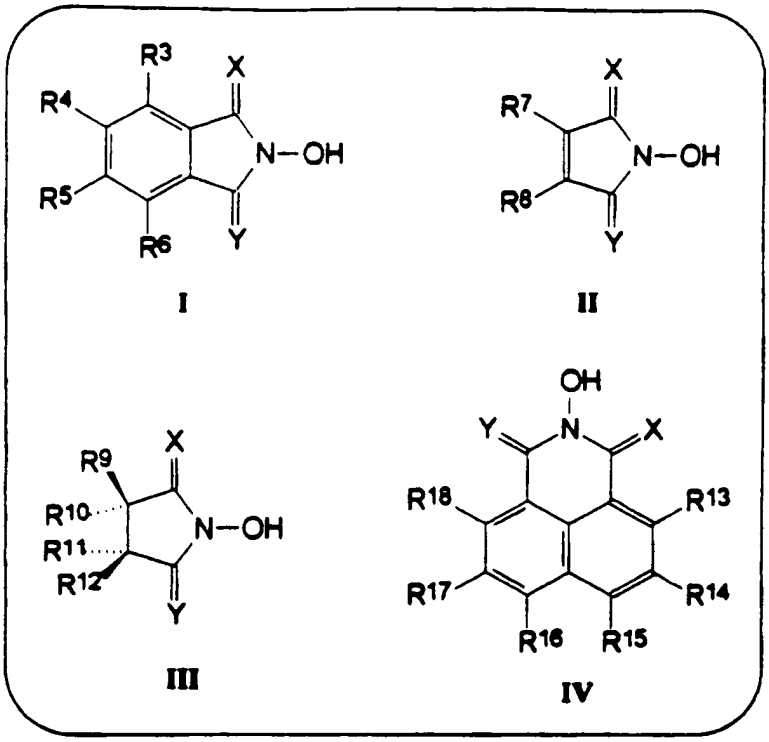
einzelligen oder mehrzelligen Organismen als Enzymproduzenten denkbar, vor allem Zellkulturen.

Für die insbesondere bevorzugten Enzyme, wie die aus der Gruppe 1.11.1 vor allem aber 1.10.3 und insbesondere zur Produktion von Laccasen werden beispielsweise Weißfäulepilze wie Pleurotus, Phlebia und Trametes verwendet.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt mindestens ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel können beispielsweise Luft, Sauerstoff, Ozon, H_2O_2, organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxibenzosäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetate, Persulfate, Peroxide oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH·, OOH·, Singulettsauerstoff, Superoxid ($O_2^{\cdot -}$), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O_2^+), Dioxirane, Dioxetane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden solche Oxidationsmittel eingesetzt, die entweder durch die entsprechenden Oxidoreduktasen generiert werden können z.B. Dioxirane aus Laccasen plus Carbonylen oder die chemisch den Mediator regenerieren können oder diesen direkt umsetzen können.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt als Mediator (Komponente c) bevorzugt mindestens eine Verbindungen der allgemeinen Formel I, II,III oder IV,

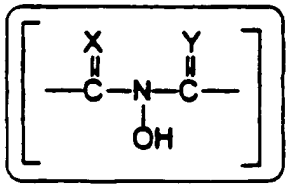


wobei X, Y, die bereits genannten Bedeutungen haben und die Reste R^3-R^{18} gleich oder verschieden sind und Halogenrest, Carboxyrest, Salz oder Ester eines Carboxyrests oder die für R^1 genannten Bedeutungen haben,

wobei R^9 und R^{10} bzw. R^{11} und R^{12} nicht gleichzeitig Hydroxy- oder Aminorest bedeuten dürfen und

ggf. je zwei der Substituenten R^3-R^6, R^7-R^8, R^9-R^{12}, R^{13}-R^{18} zu einem Ring -B- verknüpft sein können, wobei -B- eine der folgenden Bedeutungen hat:

$(-CH=CH)-_n$ mit n = 1 bis 3, -CH=CH-CH=N- oder



Formel A

und wobei ggf die Reste R^9-R^{12} auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente -Q- verbunden sein können, wobei -Q- gleich oder verschieden ist und eine der folgende Bedeutungen hat: -O-, -S, $-CH_2-$, $-CR^{19}=CR^{20}-$;

wobei R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^3 haben.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II, III oder IV, bei denen X und Y O oder S bedeuten.

Beispiele für solche Verbindungen sind N-Hydroxy-phthalimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-phthalimid-Derivate, N-Hydroxymaleimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-Hydroxy-Naphthalsäureimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-Naphthalsäureimid-Derivate, N-Hydroxysuccinimid und ggf.substituierte N-Hydroxysuccinimid-Derivate, vorzugsweise solche, bei denen die Reste R^9-R^{12} polycyclisch verbunden sind.

Als Mediator (Komponente c des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems) insbsondere bevorzugt ist N-Hydroxyphthalimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel I sind beispielsweise:
N-Hydroxyphthalimid,
N-Hydroxy-benzol-1,2,4-tricarbonsäureimid,
N,N'-Dihydroxy-pyromellitsäurediimid,
N,N'-Dihydroxy-benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäurediimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel II sind beispielsweise:

N-Hydroxymaleimid,
Pyridin-2,3-dicarbonsäure-N-hydroxyimid.

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel III sind beispielsweise:

N-Hydroxysuccinimid,
N-Hydroxyweinsäureimid,
N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid,
exo-N-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid,
N-Hydroxy-cis-cyclohexan-1,2-dicarboximid,
N-Hydroxy-cis-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid.

Als Mediator geeignete Verbindung der Formel IV ist beispielsweise:

N-Hydroxynapthalsäureimid-Natrium-Salz.

Als Mediator geeignete Verbindung mit einem sechsgliedrigen Ring enthaltend die in Formel A genannte Struktur ist beispielsweise:

N-Hydroxyglutarimid.

Die beispielhaft genannten Verbindungen eignen sich auch in Form ihrer Salze oder Ester als Mediator.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Substanzen, welche erfindungsgemäß als Mediatoren geeignet sind zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen.

Die Wirksamkeit des Mehrkomponentensystems beim Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen ist häufig nochmals gesteigert, wenn neben den genannten Bestandteilen noch Mg^{2+} Ionen vorhanden sind. Die Mg^{2+} Ionen können beispielsweise als Salz, wie z.B. $MgSO_4$, eingesetzt werden. Die Konzentration liegt im Bereich von 0,1 - 2 mg/g ligninhaltigem Material, vorzugsweise bei 0,2 - 0,6 mg/g.

In manchen Fällen läßt sich eine weitere Steigerung der Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems dadurch erreichen, daß das Mehrkomponentensystem neben den Mg^{2+} Ionen auch Komplexbildner wie z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTMPA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Polyphosphorsäure (PPA) etc. enthält. Die Konzentration liegt im Bereich von 0,2 - 5 mg/g ligninhaltigem Material, vorzugsweise bei 1 - 3 mg.

Der Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems in einem Verfahren zum Behandeln von Lignin erfolgt beispielsweise dadurch, daß man die jeweils ausgewählten Komponenten a) bis c) gemäß Anspruch 1 gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge mit einer wässrigen Suspension des ligninhaltigen Materials mischt.

Vorzugsweise wird ein Verfahren unter Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft bei Normaldruck bis 10 bar und in einem pH-Bereich von 2 bis 11, bei einer Temperatur von 20 bis 95°C, vorzugsweise 40 - 95°C, und einer Stoffdichte von 0,5 bis 40 % durchgeführt.

Ein für den Einsatz von Enzymen bei der Zellstoffbleiche ungewöhnlicher und überraschender Befund ist, daß beim Einsatz des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems eine Steigerung der Stoffdichte eine erhebliche Steigerung der Kappaerniedrigung ermöglicht.

Aus ökonomischen Gründen bevorzugt wird ein erfindungsgemäßes Verfahren bei Stoffdichten von 6 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 9 bis 15 Gew.% durchgeführt.

Überraschenderweise zeigte sich ferner, daß eine saure Wäsche (pH 2 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5) oder Q-Stufe (pH-Wert 2 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5) vor der Enzym-Mediatorstufe bei

manchen Zellstoffen zu einer erheblichen Kappazahlerniedrigung im Vergleich zur Behandlung ohne diese spezielle Vorbehandlung führt. In der Q-Stufe werden als Chelatbildner die zu diesem Zwecke üblichen Substanzen (wie z.B. EDTA, DTPA) eingesetzt. Sie werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,1 %/t bis 1 %/t besonders bevorzugt 0,1 %/t bis 0,5 %/t eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 0,01 bis 10.000 Units (U) Enzym pro g ligninhaltiges Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,1 bis 100, insbesondere bevorzugt werden 1 bis 40 U Enzym pro g ligninhaltiges Material eingesetzt. (1 U entspricht dem Umsatz von 1 µmol 2,2'-Azino-bis(3-ethyl-benzothiazolin-6-sulfonsäure-diammoniumsalz) (ABTS)/min/ml Enzym)

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 0,01 mg bis 100 mg Oxidationsmittel pro g ligninhaltigem Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,01 bis 50 mg Oxidationsmittel pro g ligninhaltigem Material eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 0,5 bis 80 mg Mediator pro g ligninhaltigem Material eingesetzt. Besonders bevorzugt werden 0,5 bis 40 mg Mediator pro g ligninhaltigem Material eingesetzt.

Gleichzeitig können Reduktionsmittel zugegeben werden, die zusammen mit den vorhandenen Oxidationsmitteln zur Einstellung eines bestimmten Redoxpotentials dienen.

Als Reduktionsmittel können Natrium-Bisulfit, Natrium-Dithionit, Ascorbinsäure, Thioverbindungen, Mercaptoverbindungen oder Glutathion etc. eingesetzt werden.

Die Reaktion läuft beispielsweise bei Laccase unter Luft- oder Sauerstoffzufuhr oder Sauerstoffüberdruck bzw. Luftüberdruck ab, bei den Peroxidasen (z.B. Ligninperoxidasen, Manganperoxidasen) mit Wasserstoffperoxid ab. Dabei können beispielsweise der Sauerstoff auch durch Wasserstoffperoxid + Katalase und

Wasserstoffperoxid durch Glucose + Glucoseoxidase oder andere Systeme in situ generiert werden.

Außerdem können dem System Radikalbildner oder Radikalfänger (Abfangen von beispielsweise OH· oder OOH· Radikalen) zugesetzt werden. Diese können das Zusammenspiel innerhalb der Red/Ox- und Radikalmediatoren verbessern.

Der Reaktionslösung können auch weitere Metallsalze zugegeben werden.

Diese sind im Zusammenwirken mit Chelatbildnern als Radikalbildner oder Red/Ox-Zentren wichtig. Die Salze bilden in der Reaktionslösung Kationen. Solche Ionen sind u.a. Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Ti^{3+}, Cer^{4+}, Al^{3+}.

Die in der Lösung vorhandenen Chelate können darüber hinaus als Mimicsubstanzen für die Enzyme, beispielsweise für die Laccasen (Kupferkomplexe) oder für die Lignin- oder Manganperoxidasen (Hämkomplexe) dienen. Unter Mimicsubstanzen sind solche Stoffe zu verstehen, die die prosthetischen Gruppen von (hier) Oxidoreduktasen simulieren und z.B. Oxidationsreaktionen katalysieren können.

Weiterhin kann dem Reaktionsgemisch NaOCl zugesetzt werden. Diese Verbindung kann im Zusammenspiel mit Wasserstoffperoxid Singulettsauerstoff bilden.

Schließlich ist es auch möglich, unter Einsatz von Detergentien zu arbeiten. Als solche kommen nicht-ionische, anionische, kationische und amphotere Tenside in Betracht. Die Detergentien können die Penetration der Enzyme und Mediatoren in die Faser verbessern.

Ebenso kann es für die Reaktion förderlich sein, Polysaccharide und/oder Proteine zuzusetzen. Hier sind insbesondere als Polysaccharide Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und/oder eigene von den Pilzen

gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide und als Proteine Gelantine und Albumin zu nennen. Diese Stoffe dienen hauptsächlich als Schutzkolloide für die Enzyme.

Weitere Proteine, die zugesetzt werden können, sind Proteasen wie Pepsin, Bromelin, Papain usw. Diese können u.a. dazu dienen, durch den Abbau des im Holz vorhandenen Extensins C, eines hydroxyprolinreichen Proteins, einen besseren Zugang zum Lignin zu erreichen.

Als weitere Schutzkolloide kommen Aminosäuren, Einfachzucker, Oligomerzucker, PEG-Typen der verschiedensten Molekulargewichte, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane in Frage.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann nicht nur bei der Delignifizierung (Bleiche) von Sulfat-, Sulfit-, Organosol-, o.a. Zellstoffen und von Holzstoffen eingesetzt werden, sondern auch bei der Herstellung von Zellstoffen oder Holzstoffen (Refinerstoff/Holzschliff) allgemein beispielsweise aus Holz- oder Einjahrespflanzen. Dazu sollte eine Defibrillierung durch die üblichen Kochverfahren und/oder mechanischen Verfahren oder Druck (d.h. eine sehr schonende Behandlung bis zu Kappazahlen im Bereich von > 50 Kappa bzw. >10% Ligningehalt) gewährleistet sein.

Bei der Bleiche von Zellstoffen wie auch bei der Herstellung von Zellstoffen kann die Behandlung mehrfach wiederholt werden, entweder nach Wäsche und Extraktion des behandelten Stoffes mit NaOH oder ohne diese Zwischenschritte. Dies führt zu noch wesentlich weiter reduzierten Kappawerten und zu erheblichen Weißesteigerungen. Ebenso kann vor der Enzym/Mediatorbehandlung eine O_2-Stufe eingesetzt werden oder auch wie bereits erwähnt eine saure Wäsche oder Q-Stufe (Chelatstufe) ausgeführt werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1: Enzymatische Bleiche mit N-Hydroxyphthalimid und Softwood Sulfatzellstoff

5 g atro Zellstoff (Softwood O_2 delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 30 mg N-Hydroxyphthalimid (HPI) unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 mol/l H_2SO_4-Lsg. so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4,5 resultiert.

B) 5 ml Leitungswasser werden mit der Menge Laccase von Trametes versicolor versetzt, daß eine Aktivität von 35 U (1 U = Umsatz von 1 µmol ABTS/min/ml Enzym) pro g Zellstoff resultiert.

Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.

Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigkneter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1 - 10 bar Sauerstoffüberdruck für 1 - 4 Stunden inkubiert.

Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff (atro) extrahiert.

Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2: Enzymatische Bleiche mit N-Hydroxyphthalimid und Hardwood Sulfatzellstoff

5 g atro Zellstoff (Hardwood), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:

A) 20 ml Leitungswasser werden mit 30 mg N-Hydroxyphthalimid (HPI) unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 mol/l

H_2SO_4-Lsg. so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4,5 resultiert.
B) 5 ml Leitungswasser werden mit der Menge Laccase von Trametes versicolor versetzt, daß eine Aktivität von 35 U (1 U = Umsatz von 1 µmol ABTS/min/ml Enzym) pro g Zellstoff resultiert.
Die Lösungen A und B werden zusammengegeben und auf 33 ml aufgefüllt.
Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigkneter gemixt.
Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1 - 10 bar Sauerstoffüberdruck für 1 - 4 Stunden inkubiert.
Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff (atro) extrahiert.
Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.
Das Ergebnis ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 3: Enzymatische Bleiche mit N-Hydroxymaleimid und Softwood Sulfatzellstoff

5 g atro Zellstoff (Softwood O_2 delignifiziert), Stoffdichte 30% (ca. 17 g feucht) werden zu folgenden Lösungen gegeben:
A) 20 ml Leitungswasser werden mit 21 mg N-Hydroxymaleimid unter Rühren versetzt, der pH-Wert mit 0,5 mol/l H_2SO_4-Lsg. so eingestellt, daß nach Zugabe des Zellstoffs und des Enzyms pH 4,5 resultiert.
B) 5 ml Leitungswasser werden mit der Menge Laccase von Trametes versicolor versetzt, daß eine Aktivität von 35 U (1 U = Umsatz von 1 µmol ABTS/min/ml Enzym) pro g Zellstoff resultiert.
Die Lösungen A und B werden zusammen gegeben und auf 33 ml aufgefüllt.
Nach Zugabe des Zellstoffes wird für 2 min mit einem Teigkneter gemixt.

Danach wird der Stoff in eine auf 45°C vorgeheizte Reaktionsbombe gegeben und unter 1 - 10 bar Sauerstoffüberdruck für 1 - 4 Stunden inkubiert.
Danach wird der Stoff über einem Nylonsieb (30 µm) gewaschen und 1 Stunde bei 60°C, 2% Stoffdichte und 8% NaOH pro g Zellstoff (atro) extrahiert.
Nach erneuter Wäsche des Stoffes wird die Kappazahl bestimmt.
Das Ergebnis ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1
Ergebnisse Beispiel 1 bis 3

System	Kappa vor Extraktion	Kappa nach Extraktion	Ligninabbau [%]
Nullwerte Softwood O_2	9,6	9,3	3,1
HPI + Softwood O_2	7,8	6,7	30,2
Nullwerte Hardwood	12,7	11,5	9,5
HPI + Hardwood	10,8	9,4	26
Nullwerte Softwood O_2	9,6	9,3	3,1
N-Hydroxymaleimid + Softwood O_2	9,1	8,1	15,6

Die Ergebnisse beziehen sich auf eine Inkubationsdauer von 4 Stunden.

Beispiel 4: Hydrolyse von N-Hydroxyphthalimid in Wasser (Eigenabbau des Mediators)

In einem Reaktionsansatz werden 30 mg N-Hydroxyphthalimid (HPI) in 50 ml Leitungswasser gelöst und mit 0,5 mol/l

H_2SO_4-Lösung auf pH 4,5 eingestellt. Diese Lösung wird für 5 Stunden bei einer Temperatur von 45°C gerührt.
Nach der angegebenen Inkubationszeit hat sich das eingesetzte HPI zu 30% in Phthalsäure und Hydroxylamin umgesetzt. Dabei entstehen Phthalsäure und Hydroxylamin zu gleichen molaren Teilen.

können und mit einem Rest R^2 ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R^2 gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C_1-C_5-Alkyl-, C_1-C_5-Alkoxyrest bedeutet.

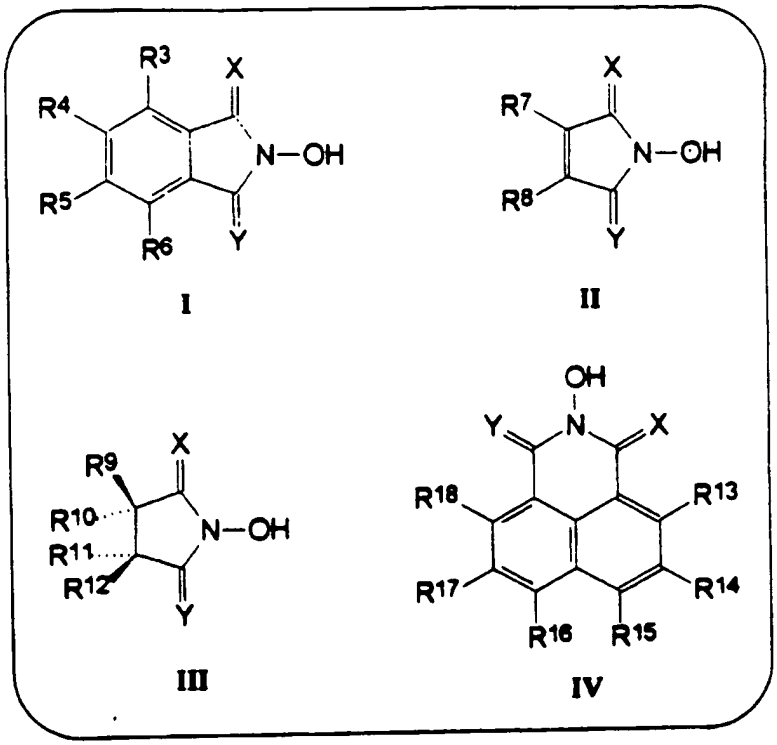
2. Mehrkomponentensystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Oxidationskatalysator umfaßt.

3. Mehrkomponentensystem gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationskatalysator Enzym eingesetzt wird.

4. Mehrkomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym Laccase eingesetzt wird.

5. Mehrkomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Luft, Sauerstoff, Ozon, H_2O_2, organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxibenzosäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetate, Persulfate, Peroxide oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie $OH^{\bullet}$, $OOH^{\bullet}$, Singulettsauerstoff, Superoxid ($O_2^{\bullet -}$), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O_2^{+}), Dioxirane, Dioxetane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.

6. Mehrkomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator (Komponente c) mindestens eine Verbindungen der allgemeinen Formel I, II,III oder IV,

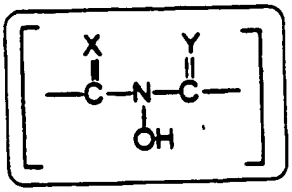


wobei X, Y, die bereits genannten Bedeutungen haben und die Reste R^3-R^{18} gleich oder verschieden sind und Halogenrest, Carboxyrest, Salz oder Ester eines Carboxyrests oder die für R^1 genannte Bedeutung haben,

wobei R^9 und R^{10} bzw. R^{11} und R^{12} nicht gleichzeitig Hydroxy- oder Aminorest bedeuten dürfen und

ggf. je zwei der Substituenten R^3-R^6, R^7-R^8, R^9-R^{12}, R^{13}-R^{18} zu einem Ring -B- verknüpft sein können, wobei -B- eine der folgenden Bedeutungen hat:

$(-CH=CH)-_n$ mit n = 1 bis 3, -CH=CH-CH=N- oder



Formel A

und wobei ggf die Reste R^9-R^{12} auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente -Q- verbunden sein können, wobei -Q- gleich oder verschieden sein kann und folgende Bedeutungen haben kann: -O-, -S, $-CH_2-$, $-CR^{19}=CR^{20}-$;

wobei R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^3 haben

eingesetzt wird.

7. Mehrkomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator mindestens eine Substanz, ausgewählt aus der Gruppe N-Hydroxyphthalimid, ggf.substituierte N-Hydroxyphthalimid-Derivate, N-Hydroxymaleimid, ggf. substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-Hydroxy-Naphthalsäureimid, ggf. substituierte N-Hydroxy-Naphthalsäureimid-Derivate, N-Hydroxysuccinimid, ggf. substituierte N-Hydroxysuccinimid-Derivate, eingesetzt werden.

8. Mehrkomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator N-Hydroxyphthalimid eingesetzt wird.

9. Verfahren zum Behandeln von Lignin, dadurch gekennzeichnet, daß man die jeweils ausgewählten Komponenten a) bis c) gemäß Anspruch 1 gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge mit einer wässrigen Suspension des ligninhaltigen Materials mischt.

10. Verwendung von Mediatoren gemäß Anspruch 1 zum Verändern, Abbau oder Bleichen von Lignin, ligninhaltigen Materialien oder ähnlichen Stoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 97/01546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D21C9/10 D21C5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9616 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 96-155414 XP002036111 & JP 08 038 909 A (DAICEL CHEM IND LTD) , 13 February 1996 see abstract ---	1,2,5-8
A	WO 94 29510 A (CALL HANS PETER) 22 December 1994 cited in the application see page 11; claims ---	1-5,8,9
A	US 5 478 356 A (KAARET THOMAS W) 26 December 1995 see the whole document ---	1-3,5-10
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 July 1997	11.08.97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bernardo Noriega, F

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Applicaton No
PC1/EP 97/01546

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	EP 0 717 143 A (LIGNOZYM GMBH) 19 June 1996 see page 5, line 24 - line 48	1-5,8-10

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 97/01546

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9429510 A	22-12-94	AU 7124094 A	03-01-95
		AU 7739794 A	03-01-95
		BR 9406854 A	26-03-96
		CA 2165426 A	17-12-94
		CA 2182182 A	22-12-94
		CN 1127523 A	24-07-96
		CN 1129468 A	21-08-96
		CZ 9503325 A	15-05-96
		WO 9429425 A	22-12-94
		EP 0739433 A	30-10-96
		EP 0705327 A	10-04-96
		FI 956023 A	25-01-96
		FI 961157 A	13-03-96
		HU 74975 A	28-03-97
		JP 9500153 T	07-01-97
		NO 955111 A	07-02-96
		NO 961205 A	25-03-96
		NZ 273923 A	24-06-97
US 5478356 A	26-12-95	NONE	
EP 0717143 A	19-06-96	AU 4535096 A	03-07-96
		CA 2164394 A	17-06-96
		CN 1142255 A	05-02-97
		CZ 9602438 A	15-01-97
		WO 9618770 A	20-06-96
		EP 0745154 A	04-12-96
		FI 963210 A	16-08-96
		HU 76126 A	30-06-97
		NO 963410 A	15-10-96
		PL 315913 A	09-12-96
		SK 104096 A	05-02-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PC1/EP 97/01546

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D21C9/10 D21C5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D21C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9616 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 96-155414 XP002036111 & JP 08 038 909 A (DAICEL CHEM IND LTD) , 13.Februar 1996 siehe Zusammenfassung ---	1,2,5-8
A	WO 94 29510 A (CALL HANS PETER) 22.Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 11; Ansprüche ---	1-5,8,9
A	US 5 478 356 A (KAARET THOMAS W) 26.Dezember 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-3,5-10
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25.Juli 1997	11.08.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bernardo Noriega, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01546

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	EP 0 717 143 A (LIGNOZYM GMBH) 19.Juni 1996 siehe Seite 5, Zeile 24 - Zeile 48 -----	1-5,8-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich... die zur selben Patentfamilie gehören

Inter ...nales Aktenzeichen
PC1/EP 97/01546

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9429510 A	22-12-94	AU 7124094 A	03-01-95
		AU 7739794 A	03-01-95
		BR 9406854 A	26-03-96
		CA 2165426 A	17-12-94
		CA 2182182 A	22-12-94
		CN 1127523 A	24-07-96
		CN 1129468 A	21-08-96
		CZ 9503325 A	15-05-96
		WO 9429425 A	22-12-94
		EP 0739433 A	30-10-96
		EP 0705327 A	10-04-96
		FI 956023 A	25-01-96
		FI 961157 A	13-03-96
		HU 74975 A	28-03-97
		JP 9500153 T	07-01-97
		NO 955111 A	07-02-96
		NO 961205 A	25-03-96
		NZ 273923 A	24-06-97
US 5478356 A	26-12-95	KEINE	
EP 0717143 A	19-06-96	AU 4535096 A	03-07-96
		CA 2164394 A	17-06-96
		CN 1142255 A	05-02-97
		CZ 9602438 A	15-01-97
		WO 9618770 A	20-06-96
		EP 0745154 A	04-12-96
		FI 963210 A	16-08-96
		HU 76126 A	30-06-97
		NO 963410 A	15-10-96
		PL 315913 A	09-12-96
		SK 104096 A	05-02-97